

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : <b>H01B 3/42, C08L 67/06</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 92/01300</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>23. Januar 1992 (23.01.92)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP91/01303</b>		(74) Anwalt: <b>HRABAL, Ulrich; Türk Gille Hrabal, Brucknerstr. 20, D-4000 Düsseldorf 13 (DE)</b>	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>12. Juli 1991 (12.07.91)</b>		(81) Bestimmungsstaaten: <b>AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</b>	
(30) Prioritätsdaten : <b>P 40 22 234.9 12. Juli 1990 (12.07.90) DE</b>		(80) Veröffentlicht: <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG [DE/DE]; Christbusch 25, D-5600 Wuppertal 2 (DE)</b>			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>BASTIAN, Udo [DE/DE]; Backhausfeld 25, D-4030 Ratingen 1 (DE), KRAUSE, Rainer [DE/DE]; In der Beek 67, D-5600 Wuppertal (DE), KISSLING, Gerhard [DE/DE]; Sprockhöveler Str. 95, D-4320 Hattingen (DE)</b>			
(54) Titel: <b>PROCESS FOR PRODUCING FLEXIBLE, FIBRE-BASED, PROTECTIVE, AUXILIARY AND INSULATING MATERIALS FOR ELECTRICAL PURPOSES USING IMPREGNATING MATERIALS CURABLE BY HIGH-ENERGY RADIATION</b>			
(54) Bezeichnung: <b>VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FLEXIBLEN SCHUTZ-, HILFS- UND ISOLIERMATERIALIEN AUF FASERBASIS, FÜR ELEKTRISCHE ZWECKE UNTER VERWENDUNG VON DURCH ENERGIEREICHE STRAHLUNG HÄRTBAREN IMPRÄGNIERMÄSSEN</b>			
(57) Abstract			
<p>Process for producing flexible, fibre-based, impregnated, protective, auxiliary and insulating materials for electrical purposes, by applying impregnating agent to the material to be impregnated, followed by curing, characterized in that a solvent-free impregnating material containing one or more oleofinically unsaturated, radically polymerizable polyesters, one or more radically polymerizable monomers as reactive thinners, one or more plasticizers and possibly one or more peroxide-free radical initiators is applied and then cured by high-energy radiation and, if necessary, further cured by heating.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verfahren zur Herstellung von flexiblen, imprägnierten Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke, durch Aufbringen eines Imprägniermittels auf das zu imprägnierende Material und anschließende Härtung, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das zu imprägnierende Material eine lösemittelfreie Imprägniermasse, die einen oder mehrere oleofinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Polyester, ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere als Reaktivverdünner, einen oder mehrere Weichmacher, sowie gegebenenfalls einen oder mehrere peroxidefreie Radikalinitiatoren enthält, aufbringt und anschließend eine Härtung mit energiereicher Strahlung, sowie gegebenenfalls eine weitere Härtung durch Erwärmen vornimmt.</p>			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichten.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mail
AU	Australien	FI	Finnland	MR	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabun	MW	Madagaskar
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Gulnac	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentralafrikanische Republik	JF	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	JO	Jordanien	SN	Senegal
CH	Schweiz	MR	Demokratische Volksrepublik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

1

5

Verfahren zur Herstellung von flexiblen Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke unter Verwendung von durch energiereiche Strahlung härtbaren Imprägniermassen

10

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Herstellung von imprägnierten flexiblen Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke, insbesondere der Herstellung von 15 Gewebeeschläuchen und von mit Gewebe umgebenen elektrischen Leitern.

In der Elektrotechnik werden verschiedene Fasermaterialien, wie 20 Umwicklungen, Gespinste, Geflechte und Gewebe, beispielsweise aus Glasseide, Baumwolle oder Kunststoffen, wie Polyester, zu Isolierzwecken eingesetzt. Hierzu werden beispielsweise Gewebeeschläuche unterschiedlicher Durchmesser erstellt, durch die anschließend elektrische oder optische Leiter geführt werden können, oder werden Litzen direkt mit Geweben 25 umhüllt unter Bildung sogenannter Gewebeleitzen. Zu Isolierzwecken und zur Abschirmung gegen Einflüsse durch Feuchtigkeit und Chemikalien, werden derartige Gewebe an der Außenseite mit Überzugsmitteln überzogen und anschließend gehärtet. Beispielsweise erfolgt in der Praxis eine 30 Imprägnierung mit lösemittelhaltigen Lacken auf Polyurethanbasis. Bei der thermischen Aushärtung derartiger Imprägnierungsmassen treten Emissionen auf, die einerseits zu Umwelt-Problemen, zu Geruchsbelästigung und Toxizitätsproblemen führen, andererseits aber auch Materialverluste bedingen.

35

1 Gemäß der DE-A-27 06 639 werden Prepregs aus faserförmigen Materialien und flüssigen Epoxidharzen hergestellt, die den Einsatz niedermolekularer toxischer Epoxide erfordern und starr und thermisch wenig stabil sind.

5 In der EP-A-0 023 634 werden starre Formkörper beschrieben, die durch thermische Vorhärtung und Aushärtung mit UV-Strahlung von Polyesterharzen zwischen zwei Folien hergestellt werden. Bei der thermischen Vorhärtung treten unerwünschte Emissionen auf. In der AT-PS 309 087 werden Prepregs aus mit lösemittelhaltigen Systemen vor imprägnierten Glasfasererzeugnissen hergestellt, die nach der Formgebung zu starren Materialien gehärtet

10 werden. Hier besteht die Gefahr von Lösemittelemissionen.

Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung flexibler imprägnierter Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis für elektrische Zwecke, wie Leiter durch Auftrag eines Überzugs und anschließende Härtung, unter Vermeidung von Emissionen.

15 Diese Aufgabe kann gelöst werden durch ein Verfahren zur Herstellung von flexiblen, imprägnierten Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke, durch Aufbringen eines Imprägniermittels auf das zu imprägnierende Material und anschließende Härtung, das

20 durch gekennzeichnet ist, daß man auf das zu imprägnierende Material eine lösemittelfreie Imprägniermasse, die einen oder mehrere olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Polyester, ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere als Reaktivverdünner, einen oder mehrere Weichmacher, sowie gegebenenfalls einen oder mehrere peroxidfreie Radikalinitiatoren enthält, aufbringt und anschließend eine Härtung mit energiereicher Strahlung, sowie

25 gegebenenfalls eine weitere Härtung durch Erwärmung vornimmt.

30 Die Imprägniermasse kann einen oder mehrere peroxidfreie Radikalinitiatoren enthalten. Soll eine Härtung durch energiereiche Strahlung, wie beispielsweise UV-Strahlung, erfolgen, so ist es zweckmäßig der Imprägniermasse einen entsprechenden Photoinitiator zuzusetzen. Derartige Photoinitiatoren erübrigen sich, wenn beispielsweise mit Elektronenstrahlung gehärtet wird, jedoch können auch in diesem Falle Photoinitiatoren angewendet werden.

1 Soll eine Nachhärtung durch Erwärmen nach erfolgter Anhärtung mit energiereicher Strahlung erfolgen, so ist es zweckmäßig, Radikalinitiatoren zuzusetzen, die auf Wärme ansprechen.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird lösemittelfrei unter Verwendung von einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Polyesteren als Bindemittel durchgeführt. Als derartige Polyester können olefinisch ungesättigte Polyesterharze verwendet werden, die auf dem Gebiet von Überzugsmitteln geläufig sind. Sie können auch Imid-Gruppen enthalten.

10

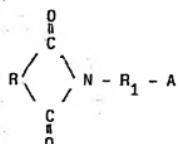
Beispielsweise werden solche Polyesterharze in der EP-A-0 134 513 beschrieben. Diese ungesättigten Polyester sind beispielsweise Kondensationsprodukte aus mehrwertigen ungesättigten Carbonsäuren, mehrwertigen Alkoholen und - wenn sie Imid-haltig sind - Aminogruppen enthaltenden Verbindungen, gegebenenfalls mit einem Anteil an monofunktionellen Verbindungen. Beispiele für mehrwertige Carbonsäuren sind Dicarbonsäuren, wie Malein- oder Fumarsäure, Citraconsäure, Itakonsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit gesättigten oder aromatischen Carbonsäuren, wie Bernstein- oder Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure u.dgl., sowie Tetrahydrophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, bzw. die entsprechenden Teil- oder vollhalogenierten Verbindungen (mit flammhemmenden Eigenschaften). Die Säuren können in Form ihrer Derivate, wie Estern, Halbestern oder Anhydriden eingesetzt werden.

25 Beispiele für Verbindungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, die ebenfalls verwendet werden können, sind Zitronensäure, Monoethanolamin, Aminoethancarbonsäure, sowie die entsprechenden drei oder vier  $\text{CH}_2$ -Gruppen enthaltenden Aminoalkohole oder Aminocarbonsäuren.

30 Beispiele für mehrwertige Alkohole zur Herstellung der Polyester sind grundsätzlich die nach dem Stand der Technik zur Herstellung von Polyester verwendeten Verbindungen. Geeignete Diole sind beispielsweise Glykol, Neopentylglykol, Propylenglykol. Polyole mit 3 oder 4 Hydroxylgruppen sind beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Tris-ethylisocyanat.

1 Es ist besonders günstig, wenn die ungesättigten Polyester sogenannte  
 5 Imid-haltige ungesättigte Polyester sind, wie sie beispielsweise in  
 DE-A-15 70 273, 17 70 386 und 28 56 050, sowie auch in EP-A-0 134 513  
 beschrieben werden. Derartige Imid-haltige ungesättigte Polyester können  
 10 beispielsweise durch Einkondensieren von Polycarbonsäuren, die zur  
 Anhydridbildung und Imidbildung befähigte Aminogruppen aufweisen und mit  
 Aminogruppen einen Imidring bilden, hergestellt werden. Beispielsweise  
 können bei der Herstellung der vorstehenden ungesättigten Polyester  
 15 Tetrahydrophthalsäure bzw. deren Anhydrid, die mit Aminogruppen einen 5-  
 gliedrigen Amidring bilden, mit einkondensiert werden. Die Imid-haltigen  
 olefinisch ungesättigten Polyester können beispielsweise hergestellt  
 werden nach der DE-A-28 56 050, durch Umsetzung von Imidgruppen  
 enthaltenden Verbindungen der allgemeinen Formel

15



20

worin R für einen aromatischen, cycloaliphatischen und/oder aliphatischen Rest, an dem die beiden zur Anhydridbildung befähigten Carboxylreste in 1,2- oder 1,3-Stellung stehen,  $\text{R}_1$  eine einfache aliphatische Gruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt und A eine Hydroxy- oder Carboxylgruppe bedeutet, mit ungesättigten und gegebenenfalls zusätzlich gesättigten mehrwertigen Carbonsäuren oder deren Anhydriden und Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen hergestellt werden. Als olefinisch ungesättigte und gesättigte mehrwertige Carbonsäuren sowie hydroxylgruppenhaltige Verbindungen können beispielsweise solche verwendet werden, wie sie vorstehend für die Herstellung der ungesättigten Polyester genannt wurden.

35

1 Allgemein können die ungesättigten Polyester wie die Imid-haltigen  
ungesättigten Polyester auch gesättigte und ungesättigte Öle, z.B.  
hydroxyfunktionelle Öle, wie Ricinusöl oder carboxyfunktionelle Öle, wie  
Maleinatöle, enthalten. Bei den Imid-gruppenhaltigen Verbindungen  
5 können z. B. bei deren Herstellung ungesättigte Öle in einer Menge von  
5 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyesters, eingesetzt  
werden.

10 Die ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Polyester enthalten als  
Reaktivverdünner olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare  
Monomere.

15 Als olefinisch ungesättigte Monomere kommen solche infrage, die dem  
Fachmann als radikalisch photopolymerisierbar geläufig sind; sie können  
eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen sowie weitere funktionelle  
Gruppen enthalten. Besonders geeignet sind Acrylsäure- und Methacrylsäure-  
ester sowie Verbindungen mit einer oder mehreren vinylichen oder  
allylischen Doppelbindung. Beispiele für monofunktionelle Monomere sind  
20 Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat  
und Butandiolmono(meth)acrylat. Beispiele für difunktionelle Monomere sind  
Butandioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat und  
Dipropyleneglykoldi(meth)acrylat. Beispiele für tri- und tetrafunktionelle  
Monomere sind Trimethylolpropantri(meth)acrylat und Pentaerythrit-tri-  
25 oder -tetra(meth)acrylat. Der hier verwendete Ausdruck (Meth)acrylat  
bedeutet Acrylate und/oder Methacrylate.

Beispiele für vinylich ungesättigte Monomere sind Styrol  
und Styrolderivate, wie Divinylbenzol, p-Methylstyrol und Vinyltoluol.

30 Beispiele für Allylverbindungen sind Diethylphthalat und Pentaerythrit-  
tri- oder tetraallylether.

Den erfindungsgemäß verwendeten Imprägniermassen können peroxidfreie  
Radikalinitsiatoren, wie Photoinitsiatoren und thermisch ansprechende  
Initiatoren zugesetzt werden. Photoinitsiatoren können bei Verwendung von  
energiereicher Strahlung zugesetzt werden, insbesondere bei Verwendung von  
35 UV-Strahlung.

1    Als Photoinitiatoren können solche dienen, wie sie auf dem Gebiet der  
durch energiereiche Strahlen härtbaren Zusammensetzungen üblich sind. Als  
Photoinitiatoren können beispielsweise solche übliche Initiatoren  
eingesetzt werden, die im Wellenlängenbereich von 190 bis 400 nm  
5    absorbieren. Beispiele für derartige Photoinitiatoren sind chlorhaltige  
Initiatoren, wie chlorhaltige aromatische Verbindungen, z.B. beschrieben  
in US-A-4 089 815; aromatische Ketone, wie in US-A-4 318 791 oder  
EP-A-0 003 002 und EP-A-0 161 463 beschrieben; Hydroxyalkylphenone, wie in  
US-A-4 347 111 beschrieben; Phosphinoxide, wie in EP-A-0 007 086,  
10   0 007 508 und 0 304 783 beschrieben; wasserlösliche Initiatoren,  
beispielsweise auf der Basis von Hydroxyalkylphenonen, wie in  
US-A-4 602 097 beschrieben, ungesättigte Initiatoren, wie OH-funktionelle  
aromatische Verbindungen, die beispielsweise mit Acrylsäure verestert  
wurden, wie in US-A-3 929 490, EP-A-0 143 201 und EP-A-0 341 560  
15   beschrieben; oder Kombinationen von derartigen Initiatoren, wie  
beispielsweise in US-A-4 017 652 beschrieben. Bevorzugte Beispiele sind 2-  
Methoxy-2-hydroxypropiophenon, Benzophenon, Thioxantonderivate,  
Acylphosphinoxide und Michlers Keton.  
20   Die vorstehend genannten Photoinitiatoren können allein oder im Gemisch  
eingesetzt werden; beispielsweise sind Kombinationen von Phosphinoxiden  
mit weiteren üblichen Photoinitiatoren bevorzugt.

25   Werden die erfindungsgemäß eingesetzten Imprägniermassen einer teilweisen  
oder vollständigen Härtung durch Erwärmung unterzogen, so ist es günstig,  
auf Wärme ansprechende Initiatoren zuzusetzen. Diese können gegebenenfalls  
zusammen mit Photoinitiatoren eingesetzt werden.

30   Beispiele für auf Wärme ansprechende Initiatoren sind C-C-labile  
Verbindungen, wie sie etwa in der DE-PS-12 19224 beschrieben werden; es  
handelt sich um 1,2-substituierte Ethane der allgemeinen Formel

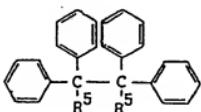


1 worin  $R_1$  und  $R_3$  aromatische Reste,  $R_2$  ein Wasserstoffatom oder einen aliphatischen oder aromatischen Rest,  $R_4$  einen aliphatischen oder aromatischen Rest und X und Y eine gegebenenfalls blockierte Hydroxylgruppe und/oder Halogen bedeuten.

5

Weitere Beispiele für 1,2-substituierte Ethane, die als Initiatoren für die radikalische Polymerisation unter Wärmezufuhr geeignet sind, sind solche der allgemeinen Formel

10



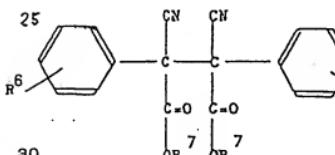
15

worin  $R^5 = OH, -OCH_3, -OC_6H_5, -CH_3, -CN, -NH_2, -Cl, -OSi(CH_3)_3$  bedeuten, wie beispielsweise von A. Bletzki und W. Krolikowski in Kunststoffe 70 (1980) 9, Seiten 558 - 562 beschrieben.

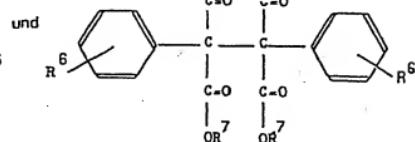
20

Weitere Beispiele für thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren auf der Basis von 1,2-substituierten Ethanen sind solche der allgemeinen Formel

25



und



30

worin die Reste  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff, oder eine oder mehrere Alkyl- oder Alkoxygruppen, wie Methyl- oder Methoxygruppen darstellen können; und worin die Gruppen  $R^7$  unabhängig voneinander

35

1 Wasserstoffatome oder Alkylgruppen, beispielsweise mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylgruppen oder Ethylgruppen, darstellen. Derartige Verbindungen werden beispielsweise von H. Wolfers in Kunststoffe 68 (1978) 9, Seiten 553 - 555 und von D. Braun in Kunststoffe 69 (1979) 2, Seiten 100 - 104 beschrieben; es handelt sich um handelsübliche Initiatoren. Eine weitere Gruppe von thermisch aktivierbaren Radikalinitiatoren sind bifunktionelle Initiatoren vom Typ der cyclischen Silyl-Pinakol-Ether, wie beispielsweise in Polym. Bull. 16, 95 (1986) beschrieben.

10 Wie schon für die Photoinitiatoren beschrieben, können auch die thermisch aktivierbaren Initiatoren als Gemische eingesetzt werden.

15 Die erfindungsgemäß eingesetzten als Bindemittel dienenden ungesättigten Polyester enthalten einen oder mehrere Weichmacher. Als Weichmacher können, z.B. übliche Weichmacher für Kunststoffe verwendet werden, wie sie im Handel erhältlich sind. Geeignet sind jedoch auch elastische Polyester, die radikalisch nichtpolymerisierbar sind. Infrage kommen auch radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Polyester die eine höhere Elastizität aufweisen (die elastifiziert sind), als die als Bindemittel verwendeten ungesättigten Polyester.

20 25 Als übliche Weichmacher für Kunststoffe sind handelsübliche Weichmacher geeignet, z.B. Phthalate, wie Diisodecylphthalat; Phosphate, wie Triphenylphosphat; Fettsäureester, wie Butyloleat oder Butylstearat; und polymere Weichmacher, wie elastische Polyester, zum Beispiel auf der Basis von Adipinsäure oder Debatinsäure mit Polyolen, wie Diolen. Es können auch radikalisch einpolymerisierbare Weichmacher eingesetzt werden, wie Diallylphthalat oder Umesterungsprodukte von Alkylphenoletheralkoholen, wie Nonylphenol-polyethylenglykol-Derivaten, mit ungesättigten Carbonsäuren, wie (Meth)acrylsäure oder deren Derivaten.

30 35

1     Als Weichmacher auf der Basis von olefinisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren elastifizierten Polyesteren kommen zum Beispiel solche infrage, wie sie für die als Bindemittel eingesetzten Polyester definiert wurden. Elastifiziert bedeutet jedoch, daß die Weichmacher höhere

5     Molekulargewichte aufweisen als die als Bindemittel eingesetzten Polyester. Das Molekulargewicht der als Bindemittel eingesetzten Polyester liegt bevorzugt bei einem Zahlenmittel (Mn) von 1000 bis 3000, besonders bevorzugt bei 1200 bis 2500.

10   Das Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) der als Weichmacher eingesetzten ungesättigten Polyester liegt um 500 bis 6000, besonders bevorzugt um 1500 bis 6000 höher, als das der als Bindemittel eingesetzten Polyester. Die Zahlenmittel der Molekulargewichte (Mn) der als Weichmacher eingesetzten ungesättigten Polyester liegen bevorzugt bei 1500 bis 10000, besonders bevorzugt bei 3000 bis 60000.

15  

Die unterschiedlichen Molekulargewichte von als Bindemittel dienenden Polyester und als Weichmacher dienenden Polyester können durch Wahl der entsprechenden Ausgangsmonomeren mit unterschiedlich hohen Molekulargewichten gesteuert werden, wie zum Beispiel der Polyole und der Polycarbonsäuren.

Bevorzugte Beispiele für die als Weichmacher eingesetzten ungesättigten Polyester sind Imid-haltige, wie sie vorstehend für die als Bindemittel verwendeten Polyester als Beispiele angegeben wurden.

Die als Weichmacher dienenden ungesättigten Polyester können auch in die als Bindemittel dienenden ungesättigten Polyester einkondensiert sein. Hierzu können z.B. die Ausgangsmonomeren beider Polyester miteinander zur Umsetzung gebracht werden. Dies kann z.B. durch Einsatz unterschiedlicher Polyole und/oder Polycarbonsäuren erfolgen.

Die üblichen Weichmacher werden z.B. in Mengen von 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf das gesamte Imprägniermittel eingesetzt. Die als Weichmacher dienenden ungesättigten Polyester werden bevorzugt (auch in der einkondensierten Weise) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Summe von als Bindemittel dienendem Polyester und als Weichmacher dienendem Polyester eingesetzt.

- 1 Die erfindungsgemäßen Imprägniermittel können neben den als Bindemittel dienenden ungesättigten Polyestern auch andere radikalisch polymerisierbare Bindemittel in einer Menge bis zu 50 Gew.-% des als Bindemittel verwendeten Polyesters enthalten. Beispiele für radikalisch polymerisierbare Bindemittel sind Oligomere, Prepolymere oder Polymere mit ungesättigten Doppelbindungen, wie (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylpolymeren, Epoxidharz-(meth)acrylate, z.B. Umsetzungsprodukte aus 2 Mol (Meth)acrylsäure und handelsüblichen Epoxidharzen, wie z.B. Epicote<sup>®</sup> 828, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Urethan(meth)acrylate, Amin(meth)acrylate, ungesättigte Polyurethane, Silcon(meth)acrylate und Kombinationen davon. Beispiele für derartige härbare Produkte sind in den folgenden Literaturstellen beschrieben: Epoxy(meth)acrylate in EP-A-0 033 896, EP-A-0 049 922 und US-A-4 485 123; Urethan(meth)acrylate in EP-A-0 053 749, EP-A-0 209 684 und US-A-4 162 274; Polyester(meth)acrylate in EP-A-0 083 666, DE-A-38 10 140, DE-A-38 20 294.
- 20 Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten radikalisch polymerisierbaren Massen werden die vorstehend genannten Bestandteile mit den Radikalinitiatoren vermischt. Zusätzlich können den radikalisch polymerisierbaren Massen übliche Zusatzstoffe zugefügt werden, wie Pigmente, Streckmittel, Beschleuniger (z. B. Metallsalze), Stabilisatoren (z.B. Hydrochinon, Benzochinon), wie sie dem Fachmann auf diesem Gebiet geläufig sind.
- 30 Die erfindungsgemäß zu imprägnierenden Materialien werden mit der einzusetzenden Imprägniermasse imprägniert. Dies kann durch Aufstreichen von außen, durch Aufsprühen oder Tränken geschehen. Werden beispielsweise schlauchartige Materialien oder litzenartige Materialien imprägniert, so können diese etwa durch ein Imprägnierbad geführt werden, so daß sie von ihrer Außenseite her imprägniert werden.

- 1 Anschließend an den Imprägnierungsvorgang erfolgt eine Härtung der radikalisch polymerisierbaren Masse zumindest an der Oberfläche des imprägnierten Substrats beispielsweise mittels einer Strahlenquelle, die energiereiche Strahlung emittiert, z.B. einer Strahlenquelle für UV-Licht oder einer Strahlenquelle für Elektronenstrahlung. Als Strahlungsquellen können übliche für die UV- bzw. Elektronenstrahlung geeignete Quellen eingesetzt werden. Als Strahlenquelle für UV-Strahlung sind beispielsweise Quecksilber-Hochdruckstrahler und Quecksilber-Mitteldruckstrahler geeignet.
- 5
- 10 Das imprägnierte Gewebe wird zur Strahlungshärtung an der Oberfläche der Strahlungsquelle vorbeigeführt. Das Verfahren kann auf diese Weise kontinuierlich durchgeführt werden.
- 15 Anschließend kann noch durch Wärmeenergie ausgehärtet werden. Die Härtung durch Wärmeenergie kann mittels üblicher Härtungseinrichtungen durchgeführt werden, beispielsweise einem beheizten Ofen oder durch IR-Strahlung. Die verwendbaren Temperaturen liegen beispielsweise im Bereich von etwa 80 bis 180°C bei Reaktionszeiten, die je nach dem zu härtenden System variieren, beispielsweise von 1 Minute bis zu 180 Minuten.
- 20
- 25 Im allgemeinen wird so gearbeitet, daß Imprägniermassen, die in der Wärme flüchtige Materialien enthalten, möglichst vollständig einer Härtung durch energiereiche Strahlung unterworfen werden. Dies gilt insbesondere für Materialien, die niedermolekulare flüchtige Monomere enthalten, wie beispielsweise Styrol, Divinylstyrol oder Vinyltoluol.
- 30
- 35 Die Substrate, die erfindungsgemäß imprägniert werden können, sind solche auf Faserbasis; die für elektrische Zwecke oder optische Leiter eingesetzt werden, beispielsweise auf der Basis von Glasfasern, Baumwollfasern und Kunststofffasern, wie Polyesterfasern. Diese Fasermaterialien können in verschiedenen Formen vorliegen, beispielsweise als Gewebe, Geflechte, geklöppelte Materialien, Gespinste oder Wickelungen. Ein Beispiel für ein Gewebe ist beispielsweise die sogenannte E-Glasseide. Derartige Gewebe

1 werden häufig als Gewebebeschläuche eingesetzt, in die ein elektrisch  
leitendes Material oder optisch leitendes Material, wie Glasfasern,  
eingezogen werden. Es sind jedoch auch Litzen möglich, die bereits einen  
5 elektrischen oder optischen Leiter enthalten, der mit dem Fasermaterial  
überzogen ist; dieses Fasermaterial kann ein Gewebe sein oder in Form  
eines Geflechts oder einer oder mehreren Wickelungen vorliegen. Der  
elektrische Leiter oder optische Leiter kann auch eine Zwischen-  
Schutzschicht aus beispielsweise Silikonkautschuk enthalten. Die  
10 Fasermaterialien können somit zum Schutz oder zur Isolierung von  
beispielsweise elektrischen oder optischen Leitern verwendet werden; sie  
können jedoch auch in Form von Seilen und Kordeln vorliegen, die  
beispielsweise die Zugfestigkeit in gebündelten Kabeln verbessern.

15 Die erfindungsgemäß erzielten Massen sind flexibel. Durch die  
erfindungsgemäße Verfahrensweise werden einwandfreie Imprägnierungen  
erzielt. Emissionen werden weitgehend vermieden. Hierdurch wird der  
Materialverbrauch bei gleicher Imprägnierqualität stark verringert, bzw.  
es ergibt sich eine verbesserte Imprägnierqualität bei gleichem  
20 Materialverbrauch. Das Verfahren lässt sich somit in wirtschaftlicher  
Weise durchführen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden  
Lösmittelemissionen vermieden, die bei bekannten Verfahren bis zu  
80 Gew.-% der Imprägniermasse betragen. Die Emission von Monomeren, die  
bei bekannten Verfahren bis zu 20 Gew.-% der Imprägniermittel betragen,  
25 sind bis auf maximal etwa 5 Gew.-% herabgesetzt.

30

35

1 Beispiel 1:

Herstellung eines als Weichmacher einsetzbaren elastischen ungesättigten Polyester:

5

Rezeptur:

30 Gew.-Teile (T) Triethylenglykol

35 T Tetrahydrophthalsäureanhydrid

10 22 T Trimellithsäureanhydrid

21 T Ethanolamin

Die vorstehenden Bestandteile werden in einem Reaktionsgefäß unter Röhren und unter einem Inertgas 3 Stunden bei 126 bis 160°C zur Reaktion gebracht.

15

Dann werden 11 T Maleinsäureanhydrid und 25 T Adipinsäure zugesetzt, worauf 4 Stunden bei 160 bis 210°C zur Reaktion gebracht wird und das erhaltene Reaktionswasser kontinuierlich abgezogen wird.

20

Unter Zuhilfenahme von 6 T Xylool wird das restliche Wasser ausgekreist (ca. 7 Stunden bei 190 bis 200°C).

Nach Abdestillieren des Xylools im Vakuum bei 160°C werden 0,5 T

25 Toluhydrochinon (Stabilisator) und nach Abkühlen auf etwa 100°C 60 T Styrol (als Reaktivverdünner) zugesetzt. Man erhält eine klare Lösung mit einer Viskosität von 290 mPa.s (25°C).

Beispiel 2:

30

Herstellung eines ungesättigten Polyesters, der als Bindemittel dient und den ungesättigten Polyester-Weichmacher einkondensiert enthält:

35 Es wird in gleicher Weise gearbeitet wie im vorstehenden Beispiel 1, wobei jedoch folgende Materialien eingesetzt werden:

1 17 T Tetrahydrophthalsäureanhydrid  
5 T Trimellithsäureanhydrid  
12 T Triethylenglykol  
8 T Monoethanolamin  
5 14 T Maleinsäureanhydrid  
6 T Adipinsäure  
3 T Trimethyloolpropan  
6 T Neopentylglykol  
0,2 T Toluhydrochinon (Stabilisator)  
10 60 T Styrol (Reaktivverdünner)

Man erhält wie im Beispiel 1 eine klare Lösung.

Beispiel 3:

15 Herstellung eines Imprägniermasse:

Die styrolische Lösung eines Gemisches aus einem Isophthalsäurepolyester mit einem Imidpolyester (Herstellung gemäß EP-A-0 134 513) wird gemäß 20 folgender Rezeptur mit einem ungesättigten Polyester als Weichmacher (gemäß Beispiel 1) und einem Photoinitiator gemäß folgender Rezeptur versetzt:

50 T Imidpolyester  
25 50 T Isophthalsäurepolyester  
100 T des ungesättigten Polyesters nach Beispiel 1  
80 T Styrol  
0,05 T Hydrochinon (Stabilisator)  
8 T Photoinitiator: 1-Phenyl-1-hydroxypropiophenon.

30 Ein Glasgewebeschläuch mit einem Innendurchmesser von 8 mm wird mit einer Geschwindigkeit von 2 m/min. durch die vorstehende Imprägniermasse so geführt, daß er nur von außen benetzt wird. Zur Erzielung einer einheitlichen Schichtstärke wird die überschüssige Imprägniermasse mit einer entsprechend geformten Düse abgestreift. Der so beschichtete Gewebeschläuch wird mit der gleichen Geschwindigkeit an einer UV-Quelle vorbeigeführt (3 Quecksilbermitteldruckstrahler, Leistung 100 W/cm). Man

1 erhält einen gleichmäßig beschichteten flexiblen imprägnierten Glasseydenschlauch.

Beispiel 4:

5 Es wurde die gleiche Rezeptur und die gleiche Verfahrensweise wie im Beispiel 3 durchgeführt. Jedoch wurde die Rezeptur durch 7 T eines wärmeaktivierbaren Initiators, Phenylethanderivat nach DE-A-12 19 224, versetzt. Hierdurch konnte die Durchlaufgeschwindigkeit auf das Dreifache 10 erhöht werden, wobei anschließend an die Strahlungshärtung in einem Härtungsofen bei einer Temperatur von 200°C nachgehärtet wurde.

Beispiel 5:

15 Es wurde in gleicher Weise gearbeitet wie im Beispiel 4, wobei jedoch kein ungesättigter Polyester als Weichmacher verwendet wurde. Als Weichmacher wurden vielmehr 20 T eines handelsüblichen Weichmachers für Kunststoffe, nämlich Dimethylphthalat, eingesetzt. Man erhielt, wie im Beispiel 4, einen flexiblen gleichmäßig beschichteten Glasfaserbeschlauch.

20 Beispiel 6:

Rezeptur:

25 100 T des ungesättigten Polyesters nach Beispiel 2  
20 T Trimethylolpropantriacrylat  
0,05 T Hydrochinon (Stabilisator)  
2 T Photoinitiator, wie im Beispiel 3,  
2 T wärmelabiler Initiator gemäß Beispiel 4.

30 Die aus der vorstehenden Rezeptur hergestellte Imprägniermasse wurde als Basis zur Imprägnierung eines Gewebebeschlauchs, wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben, verwendet. Auch hier erhielt man einen einwandfrei beschichteten flexiblen Gewebebeschlauch.

16

1

5

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von flexiblen, imprägnierten Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke, durch Aufbringen eines Imprägniermittels auf das zu imprägnierende Material und anschließende Härtung, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das zu imprägnierende Material eine lösemittelfreie Imprägniermasse, die einen oder mehrere olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Polyester, ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere als Reaktivverdünner, einen oder mehrere Weichmacher, sowie gegebenenfalls einen oder mehrere peroxidfreie Radikalinitiatoren enthält, aufbringt und anschließend eine Härtung mit energiereicher Strahlung, sowie gegebenenfalls eine weitere Härtung durch Erwärmen vornimmt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als olefinisch ungesättigten Polyester einen Imid-haltigen olefinisch ungesättigten Polyester verwendet.
- 25 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Imprägniermasse verwendet, die als radikalisch polymerisierbare Monomere eine oder mehrere Phenylverbindungen und/oder (Meth)acrylverbindungen und/oder Allylverbindungen enthält.
- 30 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Radikalinitiatoren peroxidfreie Photoinitiatoren verwendet und mit energiereicher Strahlung härtet.
- 35 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Radikalinitiatoren solche verwendet, die thermisch ansprechen und die Härtung durch Erwärmen vornimmt.

- 1 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Radikalinitiatoren verwendet, die sowohl auf energiereiche Strahlung als auch auf Wärmezufuhr ansprechen, oder die Gemische aus auf energiereiche Strahlung ansprechenden Radikalinitiatoren und auf Wärmezufuhr ansprechenden Radikalinitiatoren sind und daß man die Härtung durch energiereiche Strahlung und anschließendes Erwärmen vornimmt.
- 5 7. Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Schutz- und Isoliermaterialien auf Faserbasis für elektrische Zwecke, durch Aufbringen eines Imprägniermittels auf das zu imprägnierende Material und anschließende Härtung, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das zu imprägnierende Material eine lösemittelfreie Imprägniermasse, die einen oder mehrere olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare 15 Polyester, einen oder mehrere Weichmacher und gegebenenfalls einen oder mehrere thermisch ansprechende, peroxidfreie Radikalinitiatoren enthält, aufbringt und anschließend eine Härtung mit Elektronenstrahlung vornimmt und gegebenenfalls weiter durch Erwärmen aushärtet.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Imprägniermasse arbeitet, die zusätzlich acrylisch und/oder methacrylisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Polymere und/oder Oligomere in einer Menge bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf den ungesättigten Polyester, enthält.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Weichmacher ein üblicher Weichmacher für Kunststoffe, ein elastischer Polyester und/oder ein elastifizierter, olefinisch ungesättigter, radikalisch polymerisierbarer Polyester verwendet wird.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als üblicher Weichmacher ein radikalisch polymerisierbarer Weichmacher verwendet wird.
- 25
- 30
- 35

18

- 1 11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man einen oder mehrere olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Polyester verwendet, in die der als Weichmacher dienende elastifizierte olefinisch ungesättigte radikalisch polymerisierbare Polyester bereits einkondensiert ist.
- 5
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als elastifizierten olefinisch ungesättigten Polyester einen Polyester verwendet, dessen Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) um 500 bis 6000, bevorzugt um 1500 bis 6000 höher liegt als das, des als Bindemittel in der Imprägniermasse verwendeten Polyesters.
- 10
13. Verwendung von lösemittelfreien Massen aus einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Polyestern, die ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere als Reaktivverdünner, einen oder mehrere Weichmacher, sowie gegebenenfalls einen oder mehrere peroxidfreie Radikalinitiatoren enthalten, als Imprägniermittel zur Herstellung von flexiblen Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke.
- 15
- 20
14. Verwendung nach Anspruch 13, zur Herstellung von mit Geweben umgebenen elektrischen Leitern.

25

30

35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 91/01303

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all)  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

5. Int.Cl.: H 01 B 3/42; C 08 L 67/06

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched?

Classification System	Classification Symbols
5. Int.Cl.: H 01 B; C 08 L	

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
 to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched?

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT\*

Category	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No. 13
A	EP, A, 186 165 (KANEKA/UFUCHI) 2 July 1986 --	
A	GB, A, 2 048 910 (SNIA VISCOSA) 17 December 1980 --	
A	US, A, 3 875 094 (S. H. SCHROETER E.A.) 1 April 1975 --	
A	DE, A, 3 146 124 (BROWN BOVERI) 1 June 1983	

\* Special categories of cited documents: 10

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claims (or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified))

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but contributing to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

7 October 1991 (07.10.91)

Date of Mailing of this International Search Report

16 October 1991 (16.10.91)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9101303  
SA 49161

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EPO file on. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

07/10/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-186165	02-07-86	JP-A-	61148265	05-07-86
		US-A-	4710420	01-12-87
		JP-A-	61275347	05-12-86
GB-A-2048910	17-12-80	DE-A-	3016334	20-11-80
		FR-A-	2456120	05-12-80
		US-A-	4312978	26-01-82
US-A-3875094	01-04-75	CA-A-	1045266	26-12-78
DE-A-3146124	01-06-83	None		

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationszahlen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 H01B3/42 ; C08L67/06

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung<sup>7</sup>

Klassifikationsystem	Klassifikationszahlen	
Int.Kl. 5	H01B ;	C08L

Recherchierte nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup>

Art <sup>10</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	EP,A,186 165 (KANEKA FUCHI) 2. Juli 1986	
A	GB,A,2 048 910 (SNIA VISCOSA) 17. Dezember 1980	
A	US,A,3 875 094 (S. H. SCHROETER E.A.) 1. April 1975	
A	DE,A,3 146 124 (BROWN BOVERI) 1. Juni 1983	

<sup>10</sup> Sonder-Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup> :<sup>11</sup> "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik darstellt, aber nicht als Anmeldung angesehen werden kann.<sup>12</sup> Diese Denomination ist jedoch erst an oder nach dem internationalen Anmeldetermin veröffentlicht worden.<sup>13</sup> "L" Veröffentlichung, die gezeigt ist, dass ein Prioritätsanspruch vorliegt und dass zu unterscheiden ist, ob die Veröffentlichung einer anderen in dem Recherchenbericht genannten Veröffentlichung folgt, welche zu einer anderen und dementsprechendem Grund angegeben ist (vgl. Anmerkung).<sup>14</sup> "O" Veröffentlichung, die sich auf eine einzelne Offenbarung, die Bestätigung, die Anstellung oder andere Maßnahmen bezieht.<sup>15</sup> "T" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldetermin, aber nach dem beabsichtigten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist.<sup>16</sup> "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldetermin oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung oder zur Beurteilung des Rechtsganges oder der Anwendung einer Theorie anzuwenden ist.<sup>17</sup> "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beabsichtigte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit herabgestuft betrachtet werden.<sup>18</sup> "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beabsichtigte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit herabgestuft betrachtet werden. Diese Veröffentlichung kann mit anderen und anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.<sup>19</sup> "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentanwalts ist.

## IV. BESCHEIDUNG

Datum des Abschlusses der internationale Recherche

07.OCTOBER 1991

Abschluss des internationalen Recherchenberichts

16.10.91

Internationale Recherchenberichts

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Rechtsnachts

STIENON P.M.E.

Brierton

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9101303  
SA 49161

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalem Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diesen Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

07/10/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-186165	02-07-86	JP-A-	61148265	05-07-86
		US-A-	4710420	01-12-87
		JP-A-	61275347	05-12-86
GB-A-2048910	17-12-80	DE-A-	3016334	20-11-80
		FR-A-	2456120	05-12-80
		US-A-	4312978	26-01-82
US-A-3875094	01-04-75	CA-A-	1045266	26-12-78
DE-A-3146124	01-06-83	Keine		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.